

⑫ 公開特許公報(A)

平1-153514

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月15日

C 01 B 33/28

B-6750-4G

A 01 N 59/16

A-7057-4H

59/18

7057-4H

59/20

Z-7057-4H

61/00

B-7057-4H

A 61 K 33/00

ADZ

7431-4C

審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)

⑥ 発明の名称 サブミクロンA型ゼオライト及びその製造法

⑦ 特 願 昭62-313410

⑧ 出 願 昭62(1987)12月11日

⑨ 発 明 者 山 本 達 雄 愛知県稲沢市北島町神明前1-25

⑨ 発 明 者 内 田 眞 志 愛知県名古屋市名東区牧の原2-901 第三神丘ビル303

⑨ 発 明 者 伊 村 和 美 愛知県名古屋市瑞穂区弥富ヶ丘町1-7-3

⑨ 発 明 者 栗 原 靖 夫 愛知県名古屋市瑞穂区豊岡通3-35 第二日吉ビル204

⑩ 出 願 人 品川燃料株式会社 東京都港区海岸1丁目4番22号

⑩ 出 願 人 株式会社シナネンユ
ーセラミツク 東京都港区海岸1丁目4番22号

⑪ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 サブミクロンA型ゼオライト
及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が2.0以上であり、
かつ電子顕微鏡によって測定される最大粒子径
が $0.4\mu\text{m}$ 以下であるサブミクロンA型ゼオラ
イト。(2)(a) アルミニウム化合物、ケイ素化合物及びア
ルカリ金属化合物を含む原料スラリーを調製
する工程、(b) 該原料スラリーを 40°C 以下の温度に保持
してゼオライト核を生成させる工程、及び(c) 該ゼオライト核生成温度と同等もしくはそ
れより高い温度に上記ゼオライト核を含むス
ラリーを保持してゼオライト結晶を成長させ
る工程

を含むサブミクロンA型ゼオライトの製造法。

(3) 原料スラリーが $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が
1.6~2.5であり、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)5.0~16.0であり、 $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)
(Mはアルカリ金属) が2.98~8.0である特
許請求の範囲第1項記載の製造法。(4) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が2.0以上であり、
かつ電子顕微鏡によって測定される最大粒子径
が $0.4\mu\text{m}$ 以下であるサブミクロンA型ゼオラ
イト中のイオン交換可能な金属の一部又は金属
を抗菌性金属イオンでイオン交換した抗菌性ゼ
オライト。(5) 抗菌性金属イオンが銀、銅、亜鉛、水銀、錫、
鉛、ビスマス、カドミウム、クロム及びタリウ
ムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金
属のイオンである特許請求の範囲第(4)項記載の
抗菌性ゼオライト。(6) 抗菌性金属イオンが銀、銅、又は亜鉛のイオ
ンである特許請求の範囲第(5)項記載の抗菌性ゼ
オライト。(7) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が2.0以上であり、
かつ電子顕微鏡によって測定される最大粒子径
が $0.4\mu\text{m}$ 以下であるサブミクロンA型ゼオラ

イト中のイオン交換可能な金属の一部又は全部をアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンでイオン交換した抗菌性ゼオライト。

- (8) 抗菌性金属イオンが銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンである特許請求の範囲第(7)項記載の抗菌性ゼオライト。
- (9) 抗菌性金属イオンが銀、銅、又は亜鉛のイオンである特許請求の範囲第(8)項記載の抗菌性ゼオライト。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、粒子径の小さい新規なサブミクロンA型ゼオライト、該A型ゼオライトの製造法及び該A型ゼオライトを利用した抗菌性ゼオライトに関する。

〔従来の技術〕

近年ゼオライトを樹脂に練り込むことが行われている。その際粒子径が小さいゼオライトは樹脂への分散性が良好であり、練り込んだ樹脂にピンホールが発生しにくく、フィルムとする場合に有利であり、さらに繊維とする場合には糸切れが生じにくくなる等の利点がある。さらに粒子径の小さいゼオライトはイオン交換速度も速いという利点もある。そこで微細なゼオライトの製造法が提案されている。

例えば天然物原料より合成する方法（特開昭52-42484号他）や機械的剪断による方法（特開昭50-70289号他）が知られている。しかしいずれの方法とも、得られたゼオライトは、

粒度のばらつきが大きいという問題点があった。さらに、スラリー調製時バックミキシングのない製造法（特公昭58-54088号他）が提案されている。この方法により得られたゼオライトは粒子型が1 μ m以下と微細なものである。従って粒度の点からは満足できるものであった。ところが、該方法により得られたゼオライト中の金属イオンを抗菌性金属イオンで置換して得られた抗菌性ゼオライトを樹脂に練り込むと、樹脂が変色し、変色の度合は経時的に増大するという欠点があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで本発明の目的は、粒子径1 μ m以下の微細なA型ゼオライトであって、抗菌性ゼオライトとした場合に、練り込んだ樹脂が変色せず、かつ変色の度合も経時的に増大しないA型ゼオライトを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が2.0以上であり、かつ電子顕微鏡によって測定される最大

粒子径が0.4 μ m以下であるサブミクロンA型ゼオライトに関する。

以下本発明について説明する。

本発明のサブミクロンA型ゼオライトの特徴は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が2.0以上、好ましくは2.1～2.5であり、電子顕微鏡によって測定される最大粒子径が0.4 μ m以下であることである。即ち、本発明のゼオライトの粒子径は最大でも0.4 μ mであり、通常0.05～0.4 μ mである。本発明のゼオライトは通常A型ゼオライトの備えている性質をそのまま有する。

以下本発明のA型ゼオライトの製造法について説明する。即ち、本発明のゼオライトは、

- (a) アルミニウム化合物、ケイ素化合物及びアルカリ金属化合物を含む原料スラリーを調製する工程、
- (b) 該原料スラリーを40℃以下の温度に保持してゼオライト核を生成させる工程、及び
- (c) 該ゼオライト核生成温度と同等もしくはそれより高い温度に上記ゼオライト核を含むスラリー

ーを保持してゼオライト結晶を成長させる工程を含む製造法により製造できる。

原料スラリーとしては、アルミニウム化合物、ケイ素化合物及びアルカリ金属化合物を含むものを使用する。アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、アルミナゲル等を例示できる。ケイ素化合物としては、例えばケイ酸ソーダ、コロイダルシリカ等を挙げることができる。さらにアルカリ金属化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を例示できる。さらに原料スラリーは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が1.6~2.5、好ましくは1.8~2.2であり、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が50~160、好ましくは80~130であり、 $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) (Mはアルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム等) が2.98~8.0、好ましくは3.6~6.5であることが好ましい。

本発明においては、上記原料スラリーを40℃以下、好ましくは15~35℃の温度に保持してゼオライト核を生成させる。保持時間は、温度及

び反応スケール等にもよるが、例えば3~48時間、好ましくは5~24時間とすることが適当である。該保持の間、常法によりスラリーを攪拌することもできる。

次いでゼオライト核を含むスラリーを上記ゼオライト核生成温度と同等もしくはそれより高い温度に保持する。該保持は、ゼオライト核生成温度を35℃とした場合には、例えば35~85℃で行うことができる。又保持時間は、温度及び反応スケール等にもよるが、例えば5~48時間、好ましくは10~24時間とすることが適当である。さらに該保持の間、常法によりスラリーを攪拌することもできる。

このようにして得られたサブミクロンA型ゼオライトは、スラリーから常法により分離、水洗、乾燥等を行うことにより製品とすることができる。

本発明のサブミクロンA型ゼオライトは、一般式として $\text{XM}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表示される。ここでMはイオン交換可能なイオンを表わしアルカリ金属のイオンである。XおよびYはそれ

ぞれの金属酸化物、シリカ係数、Zは結晶水の数を表示しており、Xは0.9~1.1、Yは2.0~2.5、Zは0~5である。

上記のようにして得られた本発明のサブミクロンA型ゼオライトは微細A型ゼオライトが用いられる種々の分野、例えば樹脂添加剤、フィラー等に利用することができる。

さらに本発明のサブミクロンA型ゼオライトは、該ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部を抗菌性金属イオンで置換した抗菌性ゼオライトとして利用することができる。又、本発明のサブミクロンA型ゼオライトは、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンの一部又は全部をアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換した抗菌性ゼオライトとして利用することもできる。

これら本発明の抗菌性ゼオライトは、上記サブミクロンA型ゼオライト中のイオン交換可能なイオン、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン等のその一部又は全部をアンモニウムイオン及び/又は抗菌性金属イオンで置換したものである。

抗菌性金属イオンの例としては、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム又はタリウムのイオン、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオンが挙げることができる。

抗菌性の点から、上記抗菌性金属イオンは、ゼオライト中に0.1~15%含有されていることが適当である。銀イオン0.1~15%及び銅イオン又は亜鉛イオンを0.1~8%含有する抗菌性ゼオライトがより好ましい。一方アンモニウムイオンは、ゼオライト中に20%まで含有させることができるが、ゼオライト中のアンモニウムイオンの含有量は0.5~5%と、好ましくは0.5~2%とすることが、該ゼオライトの変色を有効に防止するという観点から適当である。尚、本明細書において、%とは110℃乾燥基準の重量%をいう。

以下本発明の抗菌性ゼオライトの製造方法について説明する。

本発明の抗菌性ゼオライトは、予め調製したアンモニウムイオン及び銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等の抗菌性金属イオンを含有する混合水溶

液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は、10～70℃、好ましくは40～60℃で3～24時間、好ましくは10～24時間バッチ式又は連続式(例えばカラム法)によって行うことができる。尚上記混合水溶液のpHは3～10、好ましくは5～7に調整することが適当である。該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。又、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えばアンモニウムイオンは、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等、銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等、銅イオンは硝酸銅(Ⅱ)、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム、硫酸銅等、亜鉛イオンは硝酸亜鉛(Ⅱ)、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等、水銀イオンは、過塩素酸水銀、

硝酸水銀、酢酸水銀等、錫イオンは、硫酸錫等、鉛イオンは、硫酸鉛、硝酸鉛等、ビスマスイオンは、塩化ビスマス、ヨウ化ビスマス等、カドミウムイオンは、過塩素酸カドミウム、硫酸カドミウム、硝酸カドミウム、酢酸カドミウム等、クロムイオンは、過塩素酸クロム、硫酸クロム、硫酸アンモニウムクロム、硝酸クロム等、タリウムイオンは、過塩素酸タリウム、硫酸タリウム、硝酸タリウム、酢酸タリウム等を用いることができる。

ゼオライト中のアンモニウムイオン等の含有量は前記混合水溶液中の各イオン(塩)濃度を調節することによって、適宜制御することができる。例えば抗菌性ゼオライトがアンモニウムイオン及び銀イオンを含有する場合、前記混合水溶液中のアンモニウムイオン濃度を0.2M/ℓ～2.5M/ℓ銀イオン濃度を0.002M/ℓ～0.15M/ℓとすることによって、適宜、アンモニウムイオン含有量0.5～5%、銀イオン含有量0.1～5%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。又、抗菌性ゼオライトがさらに銅イオン、亜鉛イオンを含

有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は0.1M/ℓ～0.85M/ℓ、亜鉛イオン濃度は0.15M/ℓ～1.2M/ℓとすることによって、適宜銅イオン含有量0.1～8%、亜鉛イオン含有量0.1～8%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

本発明においては、前記の如き混合水溶液以外に各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。

イオン交換が終了したゼオライトは、充分に水洗した後、乾燥する。乾燥は、常圧で105℃～115℃、又は減圧(1～30torr)下70℃～90℃で行うことが好ましい。

尚、錫、ビスマスなど適当な水溶性塩類のないイオンや有機イオンのイオン交換は、アルコールやアセトンなどの有機溶媒溶液を用いて難溶性の塩基性塩が析出しないように反応させることがで

きる。

この様にして得られた本発明の抗菌性ゼオライトの抗菌性は、種々の一般細菌、真菌、酵母菌に対する最少発育阻止濃度(MIC)を測定することにより評価することができる。

テストには以下に示す菌を用いることができる。

バシラス・セレウス・バー・マイコイデス

[*Bacillus cereus* var *mycoides*, ATCC 11778

(麦胞)]

エシェリチア・コリー

[*Escherichia coli*, IFO 3301]

シュードモナス・エルギノーザ

[*Pseudomonas aeruginosa*, IIDP-1]

スタフィロコッカス・オーレアス

[*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538P]

ストレプトコッカス・ファエカリス

[*Streptococcus faecalis*, RATCC 8043]

アスペルギラス・ニガー

[*Aspergillus niger* IFO 4407]

オーレオバシディウム・プルランス
 [Aureobasidium pullulans IFO 6353]
 ケトミウム・グロボーサム
 [Chaetomium globosum ATCC 6205]
 グリオクラディウム・ビレンス
 [Gliocladium virens IFO 6355]
 ペニシリウム・フニコロスム
 [Penicillium funiculosum IFO 6345]
 カンディダ・アルビカンス
 [Candida albicans IFO 1594]
 サッカロマイセス・セレビシエ
 [Saccharomyces cerevisiae IFO 1950]

最小発育阻止濃度の試験は抗菌性ゼオライトのテストサンプルを任意濃度に添加した平板培地に接種用菌液を塗抹培養後、発育が阻止される最低濃度をもって最小発育阻止濃度とする。

本発明は、上記抗菌性ゼオライト及び樹脂を含有する抗菌性樹脂組成物も提供する。樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、

ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリビニールアルコール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、レーヨン、キュブラ、アセテート、トリアセテート、ビニリデン、天然及び合成ゴムなどの熱可塑性又は熱硬化性樹脂を挙げることができる。本発明の抗菌性樹脂組成物は、前記抗菌性ゼオライトを上記樹脂に直接練り込み又は表面にコーティングすることにより得ることができる。上記樹脂に抗菌・防黴・防藻機能を付加するという観点から0.05～80%、好ましくは0.1～80%の抗菌性ゼオライトを含有させることが適当である。尚、抗菌性樹脂組成物のMICは前記と同様に行うことができる。さらに、樹脂の変色を実質的に防止するという観点からは抗菌性ゼオライトの含有率を0.1～3%とすることが好ましい。

本発明の前記抗菌性ゼオライトは、種々の分野

で利用することができる。

水系分野では浄水器、クーリングタワー水、各種冷却水の抗菌防藻剤として利用可能であり又、切花延命剤としても利用可能である。

塗料分野では油性塗料、ラッカー、ワニス、アルキル樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニール樹脂系、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、水系、粉体系、塩化ゴム系、フェノール系、などの各種塗料に直接混合し又は塗膜表面にコーティングして、塗膜に抗菌・防黴・防藻機能を付加する事が可能である。建築分野では目地材、壁材、タイルなどに混合し、又はそれらの表面にコーティングして、抗菌・防黴・防藻機能を付加する事が可能である。

製紙分野ではぬれティッシュ、紙包材、ダンボール、敷紙、鮮度保持紙に抄き込み、又はコーティングすることによってこれらの紙に抗菌・防黴機能を付加する事が可能であり、又、特に製紙分野ではスライムコントロール剤としても利用可能である。

本発明の抗菌性ゼオライトは、上記の諸分野に限らず、一般細菌・真菌、藻、など微生物の発生、増殖の防止を必要とするあらゆる分野で利用可能である。

以下本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1 (A型ゼオライトの調製)

水酸化アルミニウム1770gに水酸化ナトリウム49%溶液5510gを加え加熱溶解した後35℃以下に保持した(以下I液)。コロイダルシリカ(日産化学スノーテックス30)4520gに水5160gを加え溶解し液温を35℃以下とした(以下II液)。I液とII液を反応釜にて溶液が35℃以下になるように調節しながら混合した。

得られた混合物(原料スラリー)を32～35℃で5時間攪拌した(核生成工程)。次いで得られたスラリーを35～38℃で24時間攪拌した(結晶成長工程)。生成物を濾過、水洗したのち、100℃で乾燥してサンプルNo.1を得た。該サン

ブルについて化学組成、粒度分析を行った。結果を表1に示す。さらにX線回折試験結果を表2に示す。尚、特公昭32-6713号に開示されたA型ゼオライトのX線回折試験データを標準データとして併記した。

さらに、原料スラリーの組成、反応条件を表1に示すように変化させてサンプルNo.2～9を得た。結果を表1に示す。

表1及び2の結果から、A型ゼオライトが得られていることがわかる。

比較例

原料スラリーの組成及び核生成工程及び結晶成長工程の攪拌温度を変えた他は実施例1と同様に行いサンプルNo.10～12を得た。原料スラリー組成、反応条件及び分析結果は表1に示す。

表 1

サンプル No.	I 液 原 料 量 (g)			II 液 原 料 量 (g)			原料スラリー比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$	核生成行程		結晶成長行程		生成物化学組成比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	粒子径 (μm)	
	A 2 (OH) ₂	NaOH液	水	ケイ酸ナトリウム	SiO ₂ コロイド	水		液温 (℃)	時間 (hr)	液温 (℃)	時間 (hr)		SEM径	粒度分布 D ₅₀ 径
1	1770	5510	—	—	4520	5160	2.98:1:2.00:50	30	5	40	24	0.99:1:2.06	0.05~0.3	1.08
2	1770	5510	—	—	4520	5160	2.98:1:2.00:50	20	5	35	24	1.20:1:2.41	0.1~0.3	1.17
3	1770	14780	—	—	4530	19630	8.0:1:2.0:160	30	5	40	18	1.03:1:2.08	0.05~0.4	0.82
4	1770	5500	—	—	3670	3590	2.98:1:1.6:50	30	5	40	18	1.67:1:2.13	0.05~0.4	0.95
5	1770	4340	—	4720	—	3950	2.98:1:2.0:50	26	5	40	12	1.01:1:2.11	0.05~0.3	0.71
6	1770	13620	5000	4720	—	15600	8.0:1:2.0:160	26	5	60	5	0.89:1:2.03	0.05~0.4	0.85
7	1770	14780	5000	—	4530	14630	8.0:1:2.0:160	26	5	60	5	0.99:1:2.03	0.1~0.4	0.79
8	1770	6950	1000	5900	—	8950	4.6:1:2.5:91	26	5	60	5	1.13:1:2.17	0.1~0.4	1.19
9	1770	5510	—	—	4520	6200	2.98:1:2.00:58	26	5	40	24	1.08:1:2.41	0.05~0.3	0.92
10	1720	2680	1110	—	2200	1000	1.5:1:1.0:30	22	5	40	24	1.04:1:1.80	0.05~0.3	0.87
11	1770	5510	—	—	2260	5160	2.98:1:1.0:50	30	5	60	5	1.00:1:1.78	0.1~0.6	1.32
12	1770	5510	—	—	4520	5160	2.98:1:2.0:50	50	5	60	5	1.06:1:2.03	0.5~7	8.06

表 2

特公昭 32-6713号		サンプルNo. 1		サンプルNo. 2		サンプルNo. 5		サンプルNo. 6		サンプルNo. 7	
d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
12.29	100	12.23	100	12.30	100	12.26	100	12.34	100	12.33	100
8.71	69	8.63	53	8.70	68	8.67	71	8.72	76	8.71	62
7.11	35	7.08	33	7.09	41	7.08	32	7.11	34	7.09	40
5.51	25	5.48	22	5.49	26	5.47	27	5.50	27	5.52	25
4.107	36	4.095	36	4.095	40	4.096	41	4.095	40	4.097	51
3.714	53	3.701	55	3.698	60	3.706	61	3.701	54	3.703	60
3.417	16	3.403	14	3.411	16	3.408	15	3.406	10	3.408	7
3.293	47	3.285	49	3.280	45	3.281	48	3.282	41	3.291	32
2.987	55	2.977	60	2.977	58	2.976	70	2.977	49	2.981	40
2.904	9	2.900	6	2.898	8	2.898	5	2.893	6	2.900	12
2.754	12	2.753	10	2.747	10	2.751	16	2.745	7	2.748	20
2.626	22	2.621	37	2.613	25	2.625	32	2.618	29	2.620	27

d : 格子間隔 (単位 Å) I / I₁ : 回折強度比

実施例 2 (抗菌性ゼオライトの調製)

各サンプルとも、110℃で加熱乾燥したゼオライト粉末1kgに水を加えて、1.3ℓのスラリーとし、その後攪拌して脱気し、さらに適量の0.5N硝酸溶液と水とを加えてpHを5～7に調整し、全容を1.8ℓのスラリーとした。次にイオン交換の為、M AgNO₃水溶液又はM AgNO₃とM NH₄NO₃との混合水溶液3ℓを加えて全容を4.8ℓとし、スラリー液を40～60℃に保持し10～24時間攪拌しつつ平衡状態に到達させた状態に保持した。イオン交換終了後ゼオライト相をろ過し室温の水又は温水でゼオライト相中の過剰の銀イオンがなくなる迄水洗した。次にサンプルを110℃で加熱乾燥し、12種類の抗菌性ゼオライトのサンプルを得た。得られたNo. S-1～No. S-12の抗菌性ゼオライトサンプルに関するデータを表3に示す。

実施例 3 (変色試験)

加熱乾燥した抗菌性ゼオライトサンプルを練込量2重量%で樹脂に練り込んだ後に射出成型(滞

留時間2分)してサンプルを得た(ピースの寸法: 7.3cm×4.4cm×2mm)。得られたサンプルの色は、各サンプルを白ケント紙(L* a* b* 93.1, -0.7, -0.5)上に置いてミノルタ色彩色差計CR-100型(D₆₅光線使用)を用いて測定し、その結果からΔEを算出した。射出成型直後のΔEを表3に示し、L* サンプル/L* ブランクの経時変化を第1図～第4図に示す。

(樹脂)

ナイロン: 三菱化成製ノバミッド1010J

ポリプロピレン(PP): 宇部興産製J-109G

低密度ポリエチレン(LDPE): 旭化成製サンテック F-1920

ポリスチレン(PS): 大日本インキ製GH9600

表 3

サンプル No.	Ag 量 (%)	NH ₄ 量 (%)	A 型ゼオライト		ΔE (射出成型直後)			
			サンプルNo.	Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :SiO ₂	PP	LDPE	PS	ナイロン
S-1	2.12	0	1	0.99:1:2.06	14.4	9.3	18.6	13.8
S-2	2.13	0	9	1.08:1:2.41	13.7	8.8	16.2	11.6
S-3	2.13	0	5	1.01:1:2.11	17.3	10.6	21.5	14.7
S-4	2.13	0	7	0.99:1:2.03	16.7	10.0	23.4	15.1
S-5	2.14	0	10	1.04:1:1.80	44.4	30.8	37.7	40.6
S-6	2.14	0	11	1.00:1:1.78	46.8	32.9	41.6	43.2
S-7	2.13	4.06	1	0.99:1:2.06	1.2	1.8	2.5	3.6
S-8	2.14	4.03	9	1.08:1:2.41	0.7	1.4	2.0	3.8
S-9	2.14	4.05	5	1.01:1:2.11	0.9	2.0	2.6	4.5
S-10	2.13	4.03	7	0.99:1:2.03	1.4	1.7	2.2	3.4
S-11	2.13	4.04	10	1.04:1:1.80	13.2	11.9	16.8	21.5
S-12	2.12	4.02	11	1.00:1:1.78	15.9	13.8	17.7	19.6

ΔEは各樹脂自身をブランクとし、該ブランクとの差として表わした。

〔発明の効果〕

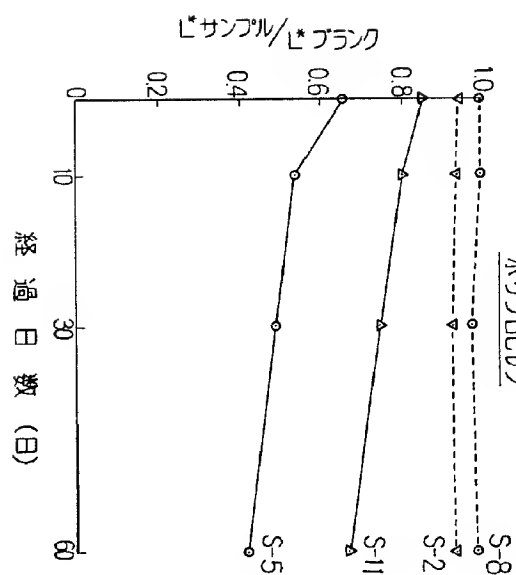
本発明は、電子顕微鏡 (SEM) により測定される粒子径が最大でも 0.4 μm であり、かつ SiO₂/Al₂O₃ (モル比) が 2.0 以上の新規なサブミクロン A 型ゼオライトを提供する。さらに該 A 型ゼオライトを利用した抗菌性ゼオライトは従来品に比べて樹脂に練り込んだ場合の樹脂の変色及び該樹脂の経時的変色が極めて少ないものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 4 図は、本発明の抗菌性ゼオライトを添加した樹脂の色の経時変化を示すために L* サンプル/L* ブランクと経過日数との関係を示す。

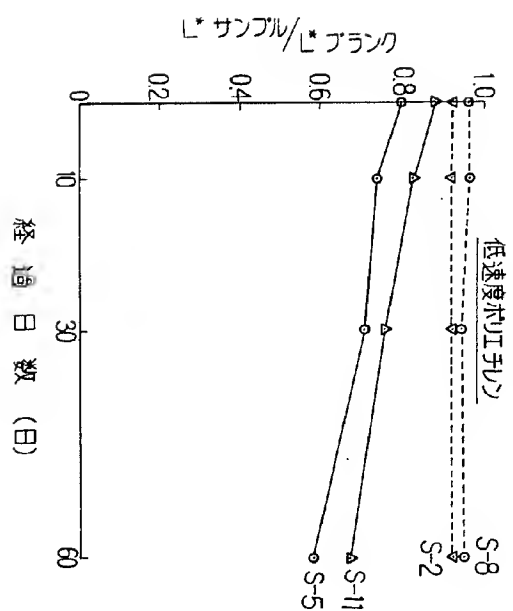
第1図

ポリプロピレン



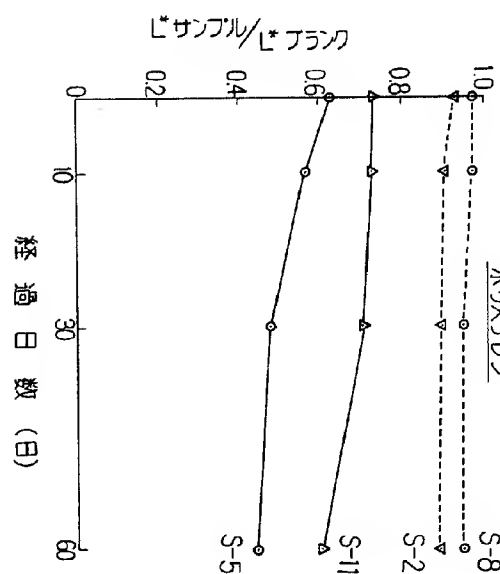
第2図

低速度ポリエチレン



第3図

ポリスチレン



第4図

ナイロン

